

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 1)

(11) 特許番号

特許第3035594号
(P3035594)

(45) 発行日 平成12年 4 月24日 (2000. 4. 24)

(24) 登録日 平成12年 2 月25日 (2000. 2. 25)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

B 0 1 D 11/00

B 0 1 D 11/00

B 0 1 F 17/00

B 0 1 F 17/00

請求項の数 2 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-64650

(22) 出願日 平成11年 3 月11日 (1999. 3. 11)

審査請求日 平成11年 3 月11日 (1999. 3. 11)

(73) 特許権者 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関 1 丁目 3 番 1 号

(74) 上記 1 名の復代理人 100074505

弁理士 池浦 敏明 (外 1 名)

(73) 特許権者 000135265

株式会社ネオス

兵庫県神戸市中央区磯辺通 3 丁目 1 番 2 号

(74) 上記 1 名の代理人 100074505

弁理士 池浦 敏明

(72) 発明者 川上 貴教

宮城県仙台市宮城野区苦竹 4-2-1

東北工業技術研究所内

(72) 発明者 斎藤 功夫

宮城県仙台市宮城野区苦竹 4-2-1

東北工業技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二酸化炭素媒体中で用いる界面活性剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭素数 6 ～ 12 のパーフルオロアルケニルオキシ基を含有する親水性芳香族化合物又は親水性脂肪族化合物からなる二酸化炭素媒体中で用いられる界面活性剤。

【請求項 2】 請求項 1 の界面活性剤を用いることにより極性物質を二酸化炭素媒体に可溶化させる方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、二酸化炭素媒体中で使用される界面活性剤及びそれを用いることにより、極性物質を二酸化炭素媒体に可溶化させる方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 二酸化炭素媒体（液体二酸化炭素及び超

臨界二酸化炭素）については、環境上の理由から、ハロゲン化炭素水素をはじめとする有機溶媒やフロン類等に対する代替物として盛んに研究されている。この二酸化炭素媒体の場合、無極性物質は比較的良好に溶解するが、水や無機物等の極性物質は溶解しにくいという問題がある。これらの溶解しにくい極性物質を二酸化炭素媒体中に分散可溶化させるためには、界面活性剤の使用が有効な手段と考えられるが、現在のところ、工業的使用上満足すべき界面活性剤は未だ開発されていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、二酸化炭素媒体中への極性物質の可溶化を可能にする界面活性剤及びそれを用いる二酸化炭素媒体への極性物質の可溶化方法を提供することをその課題とする。

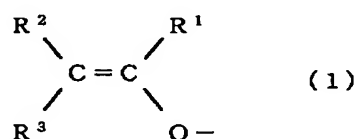
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明によれば、炭素数6～12、好ましくは6～9のパーフルオロアルケニルオキシ基を含有する親水性芳香族化合物又は親水性脂肪族化合物からなる二酸化炭素媒体中で用いられる界面活性剤が提供される。また、本発明によれば、上記界面活性剤を用いることにより極性物質を二酸化炭素媒体に可溶化させる方法が提供される。

【0005】

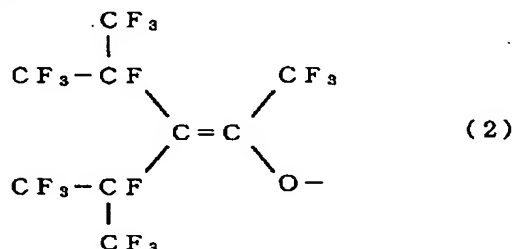
【発明の実施の形態】本発明の界面活性剤は、その分子中に下記一般式(1)で表される構造のパーフルオロアルケニルオキシ基を含有する。

【化1】

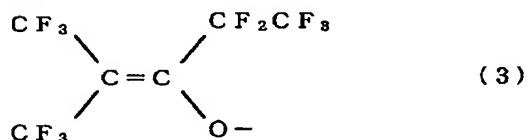


前記式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はパーフルオロアルキル基を示す。その炭素数は1～6、好ましくは1～3である。それらの合計炭素数は6～12、好ましくは6～9である。前記一般式(1)で表される側鎖の具体例を示すと、以下の通りである。

【化2】



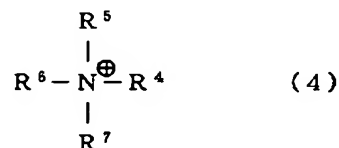
【化3】



【0006】本発明の界面活性剤において、その親水性基は-Aと表される。Aは極性基を表す。極性基としては、陰イオン性-YM、陽イオン性-CX、両イオン性-Z、非イオン性-Eが例示される。陰イオン性基Yとしては、カルボキシル基(-COO)、硫酸基(-SO₃)、リン酸基(-PO₃)等が例示されるが、好ましくはカルボキシル基である。前記塩形成性陽イオンMとしては、リチウムや、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属イオン、カルシウムやマグネシウム等のアルカリ土

類金属のイオン、アンモニウムイオン、有機アミンから誘導される有機アンモニウムイオン等が挙げられる。有機アンモニウムイオンとしては、下記一般式(4)で表されるものが好ましい。

【化4】



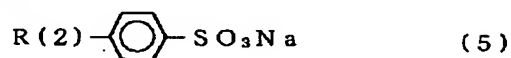
前記式中、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^7$ は水素又はアルキル基を示すが、その少なくとも1つはアルキル基を示す。アルキル基の炭素数は1～22、好ましくは1～18である。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ のうちの1つは、炭素数8～22、好ましくは12～18のアルキル基であるのが好ましい。また、アルキル基は、フッ素含有アルキル基、より好ましくはパーフルオロアルキル基であるのが好ましい。陽イオン性基Cとしては、第4級アンモニウム性窒素を含む置換基であり、好ましくはトリメチルアンモニウム基である。前記塩形成陰イオンXとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン化物イオン、炭酸、硝酸、硫酸、リン酸、ホウ酸等の無機酸イオン、酢酸、グリシン等の有機酸等が挙げられる。両イオン性基Zとしては、ベタイン基、スルホベタイン基などが挙げられ、好ましくはベタイン基である。非イオン性基Eとしてはエチルポリエーテル基、水酸基、グリセリド等が挙げられる。

【0007】本発明の界面活性剤において、パーフルオロアルケニルオキシ基及び親水性基は、芳香環(ベンゼン環)や、脂肪族基(炭素数6～22、好ましくは8～18の脂肪族炭化水素基)に結合することができる。また、本発明の界面活性剤において、そのパーフルオロアルケニルオキシ基は、親水性脂肪族基、例えば、(ポリ)アルキレンオキシ基を含有する脂肪族化合物に結合することもできる。

【0008】次に本発明の界面活性剤の具体例を以下に示す。

(1) 界面活性剤A

【化5】



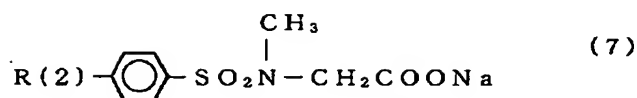
(2) 界面活性剤B

【化6】



(3) 界面活性剤C

【化7】

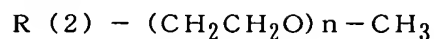


(4) 界面活性剤D

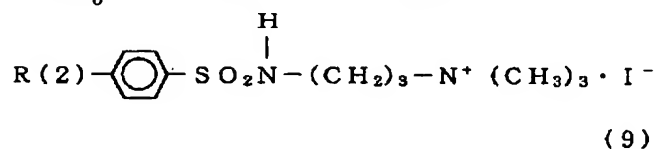
(式中、nは1～50の数を示す)

【化8】

(5) 界面活性剤E

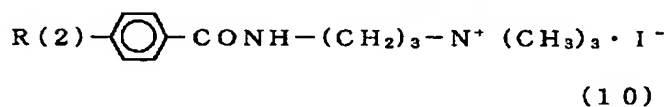


【化9】



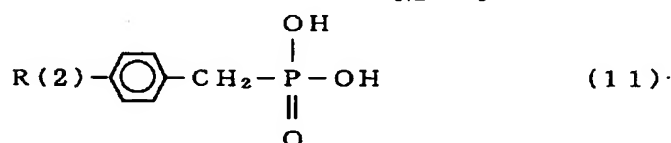
(6) 界面活性剤F

【化10】



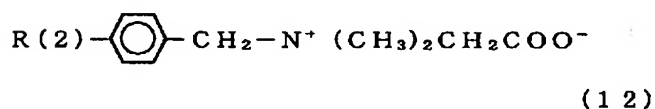
(7) 界面活性剤G

【化11】



(8) 界面活性剤H

【化12】



(9) 界面活性剤I

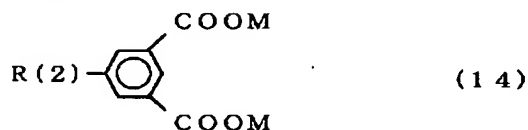
【化13】



(式中、Mは水素、Na、K、Li、アンモニウム、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウムを示す)

(10) 界面活性剤J

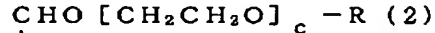
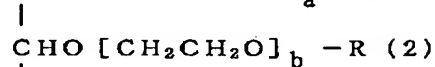
【化14】



(式中、Mは水素又は塩形成性陽イオンを示す)

【0009】(11) 界面活性剤K

【化15】

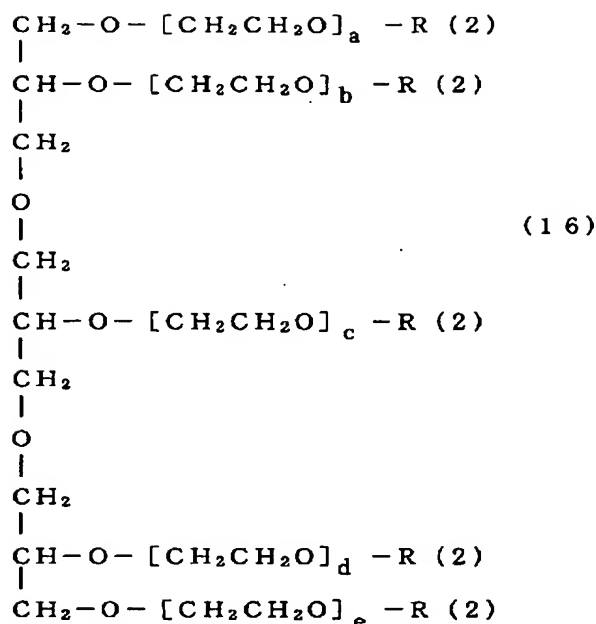


(15)

(前記式中、a～dは1以上の数であり、それらの和(a+b+c+d)は4～20である)

(12) 界面活性剤L

【化16】



(式中、 $a \sim e$ は1以上の数であり、それらの和($a + b + c + d + e$)は20～30である)

【0010】前記式(5)～(14)において、R(2)は前記式(2)のパーフルオロアルケニルオキシ基を示し、R(3)は前記式(3)のパーフルオロアルケニルオキシ基を示す。前記式(15)、(16)においてR(2)は、前記式(2)のパーフルオロアルケニルオキシ基から酸素原子を除いたパーフルオロアルケニルオキシ基を示す。

【0011】本発明の界面活性剤それ自体は既に公知のものであり、その製造方法の詳細については、特開昭51-11084号、特開昭51-12392号、特開昭52-52188号、特開昭57-164199号、特開平4-145041号各公報に記載されている。

【0012】本発明の界面活性剤は、二酸化炭素媒体に添加して、極性物質を可溶化させるために用いられる。二酸化炭素媒体には、通常の液体二酸化炭素の他、超臨界二酸化炭素(臨界点: 31℃、73 atm)が包含される。極性物質には、水; 各種無機酸(硫酸、塩酸、リン酸等)及びそれらの塩; 各種有機酸(脂肪酸、有機スルホン酸等)及びそれらの塩の他、金属錯体、包接化合物等が包含される。

【0013】本発明の界面活性剤の二酸化炭素媒体中濃度は、二酸化炭素媒体と界面活性剤との合計量に対して、1重量%以上、好ましくは5重量%以上、より好ましくは10重量%以上であり、その上限値は特に制約されないが、通常40重量%程度である。

【0014】本発明においては、界面活性剤を含む二酸化炭素媒体中には、被処理原料から水溶性物質を分離するために、少量の水を添加することができる。その水の含有量は、その界面活性剤や水溶性物質の種類に応じて

適宜選定する。

【0015】本発明による二酸化炭素媒体中への極性物質の可溶化方法は、従来公知の二酸化炭素媒体を用いる分離工程における極性物質の可溶化方法として適用することができる。このような方法には、例えば、以下の方法が包含される。

- (1) 電子工業用精密部品の洗浄方法
- (2) ドライクリーニング方法
- (3) 二酸化炭素噴霧コーティング方法
- (4) 各種物質中からの極性物質の抽出分離方法
- (5) 無機触媒や極性原料を用いた合成プロセス

【0016】本発明の方法は、被処理原料から、それに含まれる液状二酸化炭素可溶性物質とともに、極性物質を分離(除去)する方法として好ましく適用される。この方法は、二酸化炭素媒体と被処理原料を接触させる液液接触工程と、二酸化炭素媒体から二酸化炭素を気体として分離する工程からなる。前記液液接触工程で用いる二酸化炭素媒体としては、本発明による界面活性剤を溶解状態で含有する二酸化炭素媒体を用いる。この媒体中の界面活性剤の濃度は0.1～20重量%、好ましくは1～5重量%である。接触条件としては、二酸化炭素が液状を示す条件、好ましくは二酸化炭素の超臨界条件が用いられる。この液液接触工程によると、被処理原料に含まれる二酸化炭素に可溶性を示す物質とともに、その被処理原料に含まれる極性物質も二酸化炭素媒体に抽出される。二酸化炭素媒体から二酸化炭素媒体を分離する工程では、液液接触工程で得られた二酸化炭素可溶性物質や極性物質を含む二酸化炭素媒体から、その二酸化炭素媒体を気化させる。これにより、二酸化炭素媒体に含まれていた物質を分離回収することができる。この方法は、電子精密部品の表面に付着している汚物を除去する方法等として適用される。

【0017】本発明の方法は、被処理原料から、それに含まれる液状炭化水素可溶性物質とともに、水溶性物質を分離する方法として好ましく適用される。この方法は、二酸化炭素媒体と被処理原料を接触させる液液接触工程と、二酸化炭素媒体からその二酸化炭素媒体を気化して分離する工程からなる。前記液液接触工程で用いる二酸化炭素媒体としては、本発明による界面活性剤と水を溶解状態で含有する二酸化炭素媒体を用いる。この媒体中の界面活性剤の濃度は0.1～20重量%、好ましくは1～5重量%である。接触条件としては、二酸化炭素が液状を示す条件、好ましくは、二酸化炭素の超臨界条件が用いられる。この液液接触工程によると、被処理原料に含まれる二酸化炭素に可溶性を示す物質とともに、その被処理原料に含まれる水溶性物質も媒体に移行分離させることができる。二酸化炭素可溶性物質や水溶性物質を含む二酸化炭素媒体からの二酸化炭素媒体を分離する工程では、液液接触工程で得られた二酸化炭素媒体からその二酸化炭素媒体を気化させる。これにより、

二酸化炭素媒体に含まれていた物質が分離回収される。この方法は、極性の大きな活性物質の分離抽出法や、無機塩の回収法等として適用される。

【0018】

【実施例】次に本発明を実施例により詳述する。

【0019】実施例1

界面活性剤の二酸化炭素媒体中での溶解性を測定した。セル内に秤量した界面活性剤を入れた。この場合、界面活性剤の濃度は50mmol/Lである。一定量の二酸化炭素を封入してバルブを閉じるとセル内の二酸化炭素密度及び界面活性剤濃度は一定となる。この状態でマグネティックスターラを用いて界面活性剤を二酸化炭素媒体中に溶解させた。温度を変化させ、不溶性の指標となる曇点は目視および紫外可視分光光度計により観測した。界面活性剤が二酸化炭素媒体に全て溶解して均一溶液となると、目視においては全く曇りのない透明な状態として観測され、紫外可視分光光度計を用いた場合は可視領域に全く吸収帯がみられないことが確認される。温度を下げてゆくことにより目視においては濁りが観測され、紫外可視分光光度計においては可視領域の吸光度が増加するため曇点を確認できる。なお、これらの測定は数回ずつ繰り返し確認したが常に等しい値を示した。また、目視および紫外可視分光光度計による曇点の観測結果は完全に一致していた。後記表に二酸化炭素媒体中での界面活性剤の溶解性を示す。これらの結果は温度が高いほど界面活性剤が二酸化炭素媒体に対して高い親和性を示すことが結論づけられる。一般に、曇点は中性界面活性剤においてみられるもので、ポリエーテル鎖等の親水部の水に対する親和性が温度の上昇とともに減少することに基づいた現象である。そのため、水溶液中で正ミセルを形成させた場合は温度上昇によって界面活性剤の親水性、すなわち親溶性が低下するため、凝集しやすくなり懸濁がおきる。本系のような逆ミセル系では水溶液系とは逆の現象が観測される。すなわち温度上昇ではなく温度下降により親水性が上昇すると、逆に親二酸化炭素性が低下するために曇点が観測される。

【0020】下記表1にCO₂中で界面活性剤PFNA-NH₄（前記式16において、M: NH₄）0.292gが完全溶解する温度/圧力条件を示す。

【0021】

【表1】

温度 (°C)	圧力 (atm)
32	103
42	134
52	161
62	182
72	200

【0022】下記表2に界面活性剤SFX-7: 0.53gがCO₂中で曇点を与える温度/圧力条件を示す。

【0023】

【表2】

温度 (°C)	圧力 (atm)
33	123
40	158
50	190
59	222
70	249
81	268

なお、前記界面活性剤SFX-7は下記式で示されるものである。

【0024】

【化17】

R(2) - (CH₂CH₂O)₇-CH₃ (8)

【0025】下記表3に界面活性剤DFX-18: 1.50gがCO₂中で曇点を与える温度/圧力条件を示す。

【0026】

【表3】

温度 (°C)	圧力 (atm)
32	137
35	149
40	169
48	198
56	233
64	251
72	277
80	304
87	328

なお、前記界面活性剤DFX-18は、前記式(18)の界面活性剤Kにおいて、a+b+c+dが18のものである。

【0027】下記表4に界面活性剤TFX-22: 1.74gがCO₂中で曇点を与える温度/圧力条件を示す。

【0028】

【表4】

温度 (°C)	圧力 (atm)
32	125
37	155
42	181
47	204
53	224
58	233
59	238
60	241
65	253
70	261
75	271
82	292

なお、前記界面活性剤TFX-22は、前記式(19)の界面活性剤Lにおいて、a+b+c+d+eが22のものである。

【0029】

【発明の効果】本発明の界面活性剤によれば、二酸化炭素媒体に添加して、極性物質を可溶化させることができる。

【要約】

【課題】 二酸化炭素媒体中への極性物質の可溶化を可能にする界面活性剤及びそれを用いる二酸化炭素媒体への極性物質の可溶化方法を提供する。

【解決手段】 炭素数6～12のパーフルオロアルケニルオキシ基を含有する親水性芳香族化合物又は親水性脂肪酸化合物からなる二酸化炭素媒体中で用いられる界面活性剤。上記界面活性剤を用いることにより極性物質を二酸化炭素媒体に可溶化させる方法。

フロントページの続き

(72)発明者 畑田 清隆
宮城県仙台市宮城野区苦竹4-2-1
東北工業技術研究所内
(72)発明者 生島 豊
宮城県仙台市宮城野区苦竹4-2-1
東北工業技術研究所内
(72)発明者 佐藤 修
宮城県仙台市宮城野区苦竹4-2-1
東北工業技術研究所内
(72)発明者 相沢 崇史
宮城県仙台市宮城野区苦竹4-2-1
東北工業技術研究所内

(72)発明者 金久保 光央
宮城県仙台市宮城野区苦竹4-2-1
東北工業技術研究所内
(72)発明者 大川 直士
滋賀県甲賀郡甲西町大池町1番1 株式会社ネオス内
(72)発明者 饗場 啓三
滋賀県甲賀郡甲西町大池町1番1 株式会社ネオ ス内

審査官 服部 智

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

B01D 11/00

B01F 17/00